

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-069281

(43)Date of publication of application : 25.04.1983

(51)Int.Cl.

C09K 11/463

C09K 11/475

(21)Application number : 56-167498

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO  
LTD

(22)Date of filing : 20.10.1981

(72)Inventor : UMEMOTO CHIYUKI  
NAKAMURA TAKASHI  
TAKAHASHI KENJI

(54) OXYHALIDE PHOSPHOR

MIII O X : x C e

(57)Abstract:

NEW MATERIAL:Compounds of the formula wherein MIII is at least one trivalent metal selected from Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Bi; X is Cl and/or Br; x is a number satisfying the condition of  $0 < x < 0.1$ .

USE: Ce-activated trivalent metal oxyhalide phosphors which is suitable for use in a radiation image conversion method utilizing stimulation emission and X-ray sensitized paper, and instantaneously emits blue light under the excitation of X- rays, electron beam, ultraviolet light, etc.

PREPARATION: A trivalent metal oxide of the formula  $MIII_2O_3$  is thoroughly mixed with a starting material for a phosphor, consisting of  $NH_4Cl$  and/or  $NH_4Br$  and  $CeO_2$ . The mixture is pre-calcined in a weakly reducing atmosphere at  $400W800^\circ C$  for 1W6hr and then calcined at  $800W1,300^\circ C$  for 1W6hr.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—69281

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/463  
11/475

識別記号

庁内整理番号  
6683—4H  
6683—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ オキシハライド蛍光体

⑮ 特 願 昭56—167498

⑯ 出 願 昭56(1981)10月20日

⑰ 発 明 者 梅本千之

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 中村隆

⑲ 発 明 者 高橋健治

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

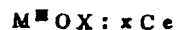
⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

## 明 細 書

1. 発明の名称 オキシハライド蛍光体

2. 特許請求の範囲

組成式

(但しM<sup>III</sup>はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、

Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybおよび

Biからなる群より選ばれる少なくとも1種の

3価金属であり、XはClおよびBrのうちの

いずれか一方あるいはその両方であり、x

は0 &lt; x &lt; 1.0なる条件を満たす数である)

で表わされるセリウム付活3価金属オキシハライド  
蛍光体。

① 発明の名称  
② 特許請求の範囲  
③ 発明の要旨

本発明はオキシハライド蛍光体、さらに詳しく  
はセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体に  
関する。

従来オキシハライド系蛍光体の1種として、そ  
の組成式が



(但しLa<sup>III</sup>はLa、Gd、LuおよびYからな  
る群より選ばれる少なくとも1種の3価金属  
であり、XはClおよびBrのうちのいずれか  
一方あるいはその両方であり、xは0 < x <  
1.0なる条件を満たす数である)

で表わされるセリウム付活3価金属オキシハライド  
蛍光体が知られている。この蛍光体はX線、電  
子線、紫外線等の励起で青色発光(瞬時発光)  
を示し、特にその発光スペクトルがレギュラータ  
イプX線写真フィルムの分光感度に合致している  
ところからX線増感紙用蛍光体として有用なもの  
である。

また上記セリウム付活3価金属オキシハライド  
蛍光体は輝尽性蛍光体(放射線を照射した後、可  
視光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起す  
ると発光を示す蛍光体。ここで放射線とはX線、  
α線、β線、γ線、高エネルギー中性子線、電子  
線、真空紫外線、紫外線等の電磁波あるいは粒子

銀をいう。)であり、従つて鮮色性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いることができることが知られている。すなわち、被写体を透過した放射線を上記オキシハライド蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体を450nm以上の長波長可視光および赤外線から選ばれる電磁波で励起して蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放出せしめ、この蛍光をフォトマルチプライヤー管などの光電変換装置で検出することによつて放射線像の画像化が可能である(特開昭55-12144号、同56-11038号、同55-116340号参照)。

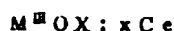
上記セリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体の母体を構成する3価金属はLa、Gd、LuおよびYのうちの少なくとも1種である希土類金属であるが、母体を構成する3価金属がこの希土類金属以外の金属であるセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体は従来全く知られていない。

本発明は母体を構成する3価金属が上記希土類金属以外の金属である新規なセリウム付活3価金

属オキシハライド蛍光体を提供することを目的とする。また本発明の目的はX線増感紙および輝尽発光を利用する放射線像変換方法に用いるに適したセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体を提供するにある。

本発明者等は上記目的を達成するためにセリウムによつて活性化し得る3価金属オキシハライドの探索を行なつてきた。その結果、Ⅲa族ランタノイドであるPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、TmおよびYb、およびVb族金属であるBiからなる群より選ばれる少なくとも1種の3価金属のオキシハライド(但しハロゲンはClおよびBrのうちのいずれか一方あるいはその両方である)を母体とし、この母体をセリウムで付活した場合には、青色の瞬時および輝尽発光を示す蛍光体が得られることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体はその組成式が



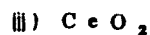
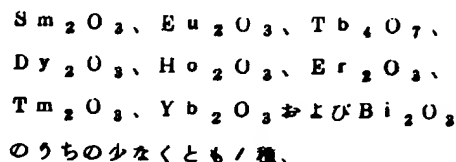
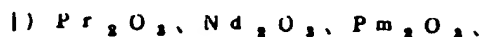
(但しM<sup>III</sup>はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より選ばれる少なくとも1種の3価金属であり、XはClおよびBrのうちのいずれか一方あるいはその両方であり、xは0 < x < 0.1なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。この蛍光体はX線、電子線、紫外線等の励起下で青色の瞬時発光を示す。またこの蛍光体はX線等の放射線を照射した後450乃至700nm、好ましくは450~750nmの波長領域の電磁波で励起すると青色の輝尽発光を示す。

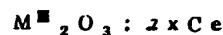
以下本発明を詳細に説明する。

上記組成式で表わされる本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

まず蛍光体原料としては



が用いられる。上記I)の酸化物およびIII)の酸化セリウムは化学量論的に組成式



(但しM<sup>III</sup>はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より選ばれる少なくとも1種の3価金属であり、xは0 < x < 0.1なる条件を満たす数である)

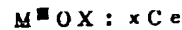
で表わされる混合酸化物を得るのに必要な量用いられる。また上記II)のハロゲン化アンモニウムは上記組成式のM<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>/モルに対して約3モルの割合(化学量論的に必要な量の約1.5倍量)

で用いられる。

上記Ⅰ)、Ⅱ)およびⅢ)の螢光体原料それぞれを必要量秤取し、充分に混合する。次に得られた螢光体原料混合物を石英ボード、アルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行なう。この焼成は前焼成と本焼成とからなる。すなわち、まず螢光体原料混合物を400乃至800°Cの温度で1乃至6時間焼成する。この焼成によつて螢光体原料混合物中のハロゲン化アンモニウムは分解しハロゲン化水素(HClあるいはHBrあるいはHClとHBr)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)とに気化し、ハロゲン化水素の一部が上記Ⅰ)の酸化物と反応して3価金属オキシハライド(M<sup>III</sup>OX)が生成される。次に焼成温度を上げて本焼成を行なう。この本焼成は800乃至1300°Cの温度で1乃至6時間行なう。なお前焼成および本焼成いずれにおいても焼成雰囲気として少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の還元性雰囲気を使用する。焼成後、得られ

た焼成物をほぐし、篩分け等の螢光体製造において一般に採用される各種操作によつて処理して本発明の螢光体を得る。

以上述べた製造方法によつて製造される本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド螢光体はその組成式が



(但しM<sup>III</sup>はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より選ばれる少なくとも1種の3価金属であり、XはClおよびBrのうちのいずれか一方あるいはその両方であり、xは0<x<0.1なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。この螢光体はX線、電子線、紫外線等の励起下で青色の瞬時発光を示す。そしてその発光スペクトルはレギュラータイプX線写真フィルムの分光感度に合致しているし、またフォトマルチプライヤー管などの光電変換装置の分光感度にも合致しているので本発明の螢光体

は特にX線増感紙用螢光体として、また輝尽発光を利用する放射線像変換方法に用いる螢光体として有用である。

第1図は本発明の螢光体の発光スペクトルを示すものであり、NdOBr:10<sup>-3</sup>Ce螢光体のX線励起による発光スペクトルである。第1図から明らかなように、NdOBr:10<sup>-3</sup>Ce螢光体はX線励起下において青色の発光を示し、そしてその発光スペクトルはレギュラータイプX線写真フィルムの分光感度に合致している。なお第1図はX線励起による発光スペクトルであるが、電子線、紫外線等の励起による発光スペクトルも第1図とほぼ同じである。また第1図はNdOBr:10<sup>-3</sup>Ce螢光体の発光スペクトルであるが、母体組成成分である3価金属(Nd)およびハロゲン(Br)のいずれかあるいはその両方の異なる本発明のその他の螢光体の発光スペクトルも第1図とほぼ同じである。勿論本発明の螢光体の発光スペクトルはセリウム付活量x値が変化しても発光ピークの位置は変化しない。

上述のように本発明の螢光体はX線、電子線、紫外線等の励起下で青色の瞬時発光を示すが、また本発明の螢光体はX線等の放射線を照射した後450乃至900nmの波長領域の電磁波で励起すると青色の輝尽発光を示す。従つて本発明の螢光体は上記輝尽性螢光体を利用する放射線像変換方法に用いられる輝尽性螢光体として有用である。すなわち、被写体を透過した放射線を本発明の螢光体に吸収せしめ、しかる後この螢光体を450乃至900nmの波長領域の電磁波で励起して螢光体が蓄積している放射線エネルギーを螢光として放出せしめ、この螢光を検出することによつて放射線像の画像化が可能である。

第2図は本発明のNdOBr:10<sup>-3</sup>Ce螢光体にX線を照射した後、該螢光体を波長の異なる電磁波で励起した場合に該螢光体から放射される螢光の強度変化を示すもの(すなわち輝尽励起スペクトル)である。第2図から明らかなように、NdOBr:10<sup>-3</sup>Ce螢光体はX線の照射を受けた後450乃至900nmの波長領域の電磁

波で励起されると輝尽発光を示す。なお輝尽によつて  $\text{NdOBr} : 10^{-3}\text{Ce}$  螢光体から放射される光の色は青であり、該螢光体の輝尽発光スペクトルは第1図とはほぼ同じである。第2図は  $\text{NdOBr} : 10^{-3}\text{Ce}$  螢光体の輝尽励起スペクトルであるが、母体構成成分であるニッケル (Nd) およびハロゲン (Br) のいずれかあるいはその両方の異なる本発明のその他の螢光体の輝尽励起スペクトルも第2図とはほぼ同じである。

本発明の螢光体を輝尽発光を利用した放射線像変換方法に用いる場合を概略図を用いて具体的に説明する。第3図において11は放射線発生装置、12は被写体、13は本発明のセリウム付活ニッケルオキシハライド螢光体を含む輝尽性螢光体層を有する放射線像変換パネル、14は該放射線像変換パネル中に蓄積された放射線潜像を螢光として放射させるための励起源としての光源、15は該放射線像変換パネルより放射された螢光を検出する光電変換装置、16は15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生

された画像を表示する装置、18は光源14からの反射光をカットし、放射線像変換パネル13より放射された光のみを透過させるためのフィルターである。15以降は13からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

第3図に示されるように、被写体12を放射線発生装置11と放射線像変換パネル13の間に配置し、放射線を照射すると、放射線は被写体12の各部の放射線透過率の変化に従つて透過し、その透過像（すなわち放射線の強弱の像）が放射線像変換パネル13に入射する。この入射した透過像は放射線像変換パネル13の輝尽性螢光体層に吸収され、これによつて該螢光体層中に吸収した放射線量に比例した数の電子または正孔が発生し、これが輝尽性螢光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像の蓄積像（一種の潜像）が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。すなわち、光源14から放射される励起光で放射線像変換パネル13の輝尽性

螢光体層を走査してトラップレベルに蓄積された電子または正孔を追出し、蓄積像を螢光として放射せしめた。先に述べたように、放射線像変換パネル13の輝尽性螢光体層に用いられるニッケルのユーロピウム付活複合ハロゲン化物螢光体の励起可能な波長範囲は450乃至900nmであり、最適励起波長範囲は450乃至750nmであるので、励起光としては450乃至900nm、好ましくは450乃至750nmの波長を有する電磁波が用いられる。この範囲（450～750nm）をならば輝尽性螢光体層の温度を実質的に上昇させることなく励起できるので螢光体および螢光体層の温度変化による劣化が未然に防止できる。

上記励起光による励起によつて螢光体層から放射される螢光の強弱は蓄積された電子または正孔の数すなわち放射線像変換パネル13の螢光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によつて画像として再生し画像表示装置17

によつてこの画像を表示する。

上記本発明の放射線像変換方法において用いられる放射線像変換パネルは上記ニッケルのユーロピウム付活複合ハロゲン化物螢光体を適当な結合剤中に分散して含有する螢光体層を有する。螢光体層が自己支持性のものである場合には蓄積性螢光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般には螢光体層は適当な支持体上に設けられて放射線像変換パネルが構成される。さらに通常は螢光体層の片面（支持体が設けられる面とは反対側の面）に該螢光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる、また螢光体層と支持体とをより密接に接合させる目的で螢光体層と支持体との間に下張り層が設けられる場合もある。なお、上記のような構造を有する放射線像変換パネルは特開昭55-163500号に開示されているように着色剤によつて着色されていてもよい（螢光体層が着色される場合には励起光入射側からその反対側に向つて着色度が次第に高くなるように着色されるのが好しい）。

また放射線像変換パネルの蛍光体層には本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体の他に、所望により公知の蓄積性蛍光体のうちで450~900nmの波長領域の電磁波で輝尽による発光を示す輝尽性蛍光体が併用されてもよい。併用されるに好ましい公知の輝尽性蛍光体としては特開昭55-12144号に記されている希土類付活ランタンオキシハライド蛍光体、米国特許第4,236,078号、特開昭55-12143号、同55-12145号、同55-84389号、同56-23855号、同56-23866号、同56-74175号等に記されている希土類付活アルカリ土類金属フルオロハライド蛍光体などがある。

また放射線像変換パネルの蛍光体層中には特開昭55-146447号に開示されているように白色粉体が分散されていてもよい。さらに、放射線像変換パネルは特開昭56-11393号あるいは特開昭56-12600号に開示されているように蛍光体層の励起光入射側とは反対の側に金

$\text{NH}_4\text{Br}/46.99(1.5\text{モル})$ および $\text{CeO}_2\cdot 0.1729(10^{-3}\text{モル})$ を秤取し、ボールミルを用いて充分に混合した。得られた混合物を石英ボードを充填して電気炉に入れ焼成を行なった。この焼成はまず/容量多の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気中で500°Cの温度で2時間行ない、その後温度を1100°Cまで上げて同じ雰囲気中で2時間行なった。焼成後、得られた焼成物をほぐし篩にかけた。このようにして本発明の $\text{NdOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体を得た。この蛍光体はX線、電子線、紫外線等の励起下でその発光スペクトルが第1図に示される青色の瞬時発光を示した。またこの蛍光体はX線を照射した後He-Neレーザー光(633nm)で励起すると青色の輝尽発光を示した。

$\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{モル}$ の代わりに $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ および $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を $\text{Tb}_4\text{O}_7$ については0.25モル、その他の酸化物については

真反射層あるいは白色顔料反射層が設けられていてもよい。このように着色剤あるいは白色粉末を使用することによつて、また光反射層を設けることによつて、鮮鋭度の高い画像を与える放射線像変換パネルを得ることができる。

本発明の放射線像変換方法において上記放射線像変換パネルの蛍光体層を励起する光エネルギーの光源としては、450乃至900nmの波長領域にバンドスペクトル分布をもつた光を放射する光源の他にHe-Neレーザー光(633nm)、YAGレーザー光(1064nm)、ルビーレーザー光(694nm)、アルゴンレーザー(488nm)等の単一波長の光を放射する光源が使用される。特にレーザー光を用いる場合には高い励起エネルギーを得ることができる。レーザー光の中でも特にHe-Neレーザー光を用いるのがより好ましい。

次に実施例によつて本発明を説明する。

#### 実施例

$\text{Nd}_2\text{O}_3/68.249(0.5\text{モル})$ 、

0.5モル使用すること以外は上記と同様にしてそれぞれ $\text{PrOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{PmOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{SmOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{EuOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{TbOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{DyOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{HoOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{ErOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{TmOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{YbOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体および $\text{BiOBr}:10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体を製造した。これら蛍光体はいずれもX線、電子線、紫外線等の励起下でその発光スペクトルが第1図とほぼ同じである青色の瞬時発光を示した。またこれら蛍光体はいずれもX線を照射した後He-Neレーザー光で励起すると青色の輝尽発光を示した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体の発光スペクトルを例示するものである。

第2図は本発明のセリウム付活3価金属オキシ

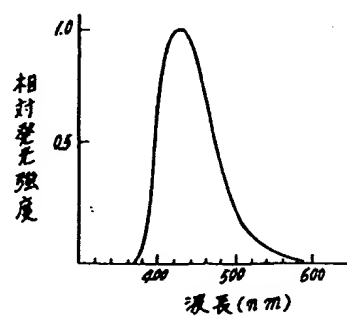
ハライド蛍光体の輝起励起スペクトルを例示するものである。

第3図は本発明の蛍光体の輝起励光を利用する放射線像変換方法の概略説明図である。

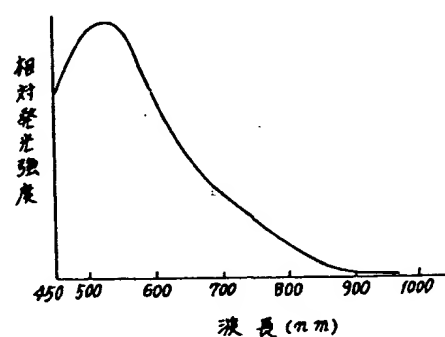
11…放射線発生装置、12…被写体、13…放射線像変換パネル、14…光源、15…光電変換装置、16…画像再生装置、17…画像表示装置、18…フィルター。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

第 1 図



第 2 図



第 3 図

